

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81057

(P2001-81057A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 7 C 45/69		C 0 7 C 45/69	4 C 0 3 7
B 0 1 J 31/04		B 0 1 J 31/04	X 4 C 0 6 9
C 0 7 C 49/223		C 0 7 C 49/223	4 C 2 0 4
49/255		49/255	4 H 0 0 6
51/353		51/353	4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-255535
(22) 出願日 平成11年9月9日 (1999.9.9)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 藤原 祐三
福岡市城南区田島2-28-22
(72) 発明者 ジア チェンゴ
福岡市東区千早4-7-10
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆 (外2名)

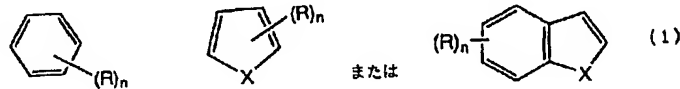
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族アルケン類の製造方法

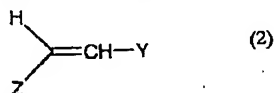
(57) 【要約】

【課題】 芳香族アルケン類の製造方法を提供すること。

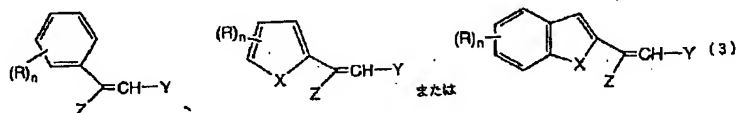
【解決手段】 パラジウム化合物と酸化剤存在下、一般式 (1)



(式中、Rは水素、アルキル、アルコキシ、XはOまたはNH。) で示される芳香族化合物と一般式 (2)



(式中、Yはカルボン酸、アルキルエステル等、Zは水素、アルキル等。) で示されるオレフィンとを反応させる一般式 (3)



(式中、R、n、X、Y、Zは前記と同じ意味を表わ

す。) で示される芳香族アルケン類の製造方法。

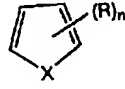
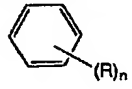
(2)

2

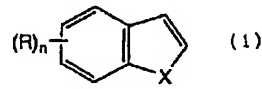
【特許請求の範囲】

【請求項1】パラジウム化合物と酸化剤存在下、一般式*

* (1)

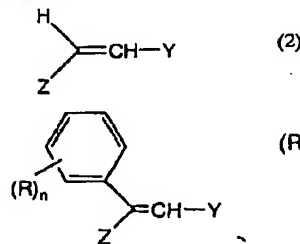


または

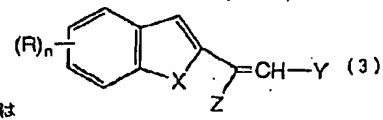
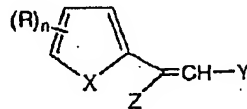


(1)

(式中、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示し、nは1～3の整数を示し、XはOまたはNHを示す。) で示される芳香族化合物と一般式 (2)



(2)



または

(3)

(式中、R、n、X、Y、Zは前記と同じ意味を表す。) で示される芳香族アルケン類の製造方法。

【請求項2】パラジウム化合物が2価の有機酸塩または無機酸塩である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】パラジウム化合物が酢酸パラジウムである請求項1記載の製造方法。

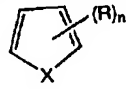
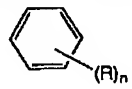
【発明の詳細な説明】

【0001】

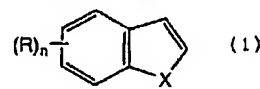
【発明の属する技術分野】本発明は、酸化剤存在下、パラジウム化合物を触媒として用いて芳香族化合物とオレフィン化合物とを反応させて、芳香族アルケン類を得る製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】芳香族アルケン類は、医薬、農薬、化粧品等の中間体として、またポリマーなどの原料として重要な化合物である。芳香族アルケン類を製造する方法と※

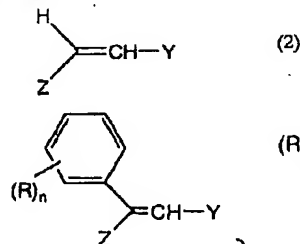


または

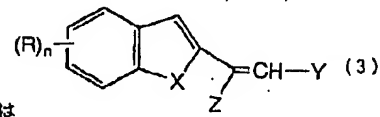
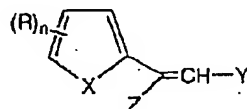


(1)

(式中、Rは水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数1～4のアルコキシ基を示し、nは1～3の整数を示し、XはOまたはNHを示す。) で示される芳香族化合物と一般式 (2)



(2)



または

(3)

(式中、Yはカルボン酸、アルキルエステル、アルキル置換カルボニル基、アルデヒド、シアノ基、置換されていてもよいフェニル基を示し、Zは水素原子、アルキル基、置換されていてもよいフェニル基を示す。) で示されるオレフィンとを反応させることを特徴とする一般式 (3)

※しては、例えば芳香族ハロゲン化物をスチレンやアクリル酸とPd(PPh)₄存在下に反応させる方法が知られている(Pure Appl. Chem., 50, 691(1978))。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記文献記載技術では芳香族化合物をまずハロゲン化物に変換する必要があり、直接芳香族化合物とオレフィンとを反応させる方法は知られていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、酸化剤存在下、パラジウム化合物を触媒として用い、芳香族化合物とオレフィン化合物とを反応させて効率よく芳香族アルケン類を製造する方法を見いだすに至った。

【0005】すなわち、本発明は、パラジウム化合物と酸化剤存在下、一般式 (1)

(3)

(式中、R、n、X、Y、Zは前記と同じ意味を表わす。)で示される芳香族アルケン類の製造方法を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明に使用される一般式(1)で示される芳香族化合物としては、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、イソブチルベンゼン、t-ブチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,2,3,4,5-ペンタメチルベンゼン、アニソール、o-ジメトキシベンゼン、m-ジメトキシベンゼン、p-ジメトキシベンゼンなどが挙げられる。

【0007】また、例えばフラン、2-メチルフラン、3-メチルフラン、3,4-ジメチルフラン、2-メトキシフラン、3-メトキシフラン、3,4-ジメトキシフラン、ピロール、2-メチルピロール、3-メチルピロール、3,4-ジメチルピロールなどが挙げられる。

【0008】また、例えばベンゾフラン、4-メチルベンゾフラン、5-メチルベンゾフラン、6-メチルベンゾフラン、7-メチルベンゾフラン、4-メトキシベンゾフラン、5-メトキシベンゾフラン、6-メトキシベンゾフラン、7-メトキシベンゾフラン、インドール、4-メチルインドール、5-メチルインドール、6-メチルインドール、7-メチルインドール、4-インドール、5-メトキシインドール、6-メトキシインドール、7-メトキシインドールなどが挙げられる。

【0009】一般式(2)で示されるオレフィンの具体的な化合物としては、エテニルカルボン酸、(Z)- (1-プロベニル)カルボン酸、(E)- (1-プロベニル)カルボン酸、(Z)- (2-フェニルエテニル)カルボン酸、(E)- (2-フェニルエテニル)カルボン酸、エテニルカルボン酸メチル、(Z)- (1-プロベニル)カルボン酸メチル、(E)- (1-プロベニル)カルボン酸メチル、(Z)- (2-フェニルエテニル)カルボン酸メチル、(E)- (2-フェニルエテニル)カルボン酸メチル、(1-メチルエテニル)カルボン酸メチル、エテニルカルボン酸エチル、(Z)- (1-プロベニル)カルボン酸エチル、(E)- (1-プロベニル)カルボン酸エチル、(Z)- (2-フェニルエテニル)カルボン酸エチル、(E)- (2-フェニルエテニル)カルボン酸エチル、(1-メチルエテニル)カルボン酸エチル、スチレン、1-プロベニルベンゼン、2-プロベニルベンゼン、エテニルアルデヒド、(Z)- (1-プロベニル)アルデヒド、(E)- (1-プロベニル)アルデヒド、(Z)- (2-フェニルエテニル)アルデヒド、(E)- (2-フェニルエテニル)アルデヒド、シアノエテン、(Z)-1-シアノ-1-プロペン、(E)-1-シアノ-1-プロペン、(Z)-1-シアノ-2-フェニルエテン、(E)-1-シアノ-2-フェニルエテン、エテニルメチルケトン、(2-フェニルエテニル)メチルケトンなどが挙げられる。

4

【0010】一般式(1)で示される芳香族化合物(3)は、一般式(2)で示されるオレフィンに対して、通常0.5~20モル倍、好ましくは1~10モル倍程度使用される。

【0011】パラジウム化合物としては、例えば酢酸パラジウム、塩化パラジウム、アセチルアセトナトパラジウム等が挙げられ、これらの触媒は1種または2種以上混合して使用してもよい。パラジウム触媒は、オレフィン(2)に対し、通常0.0001~0.5モル倍、好ましくは0.001~0.1モル倍程度使用される。

【0012】酸化剤としては、例えば過酸化水素水、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ベンゾキノン、二酸化マンガ、過マンガン酸カリウム、酢酸銀(I)、安息香酸銀(I)、酢酸銅(II)などが挙げられる。これらの化合物は1種または2種以上を混合して使用される。該酸化剤はオレフィン(2)に対し、通常0.001から30モル倍、好ましくは0.01~10モル倍程度使用される。

【0013】反応は、通常、極性溶媒中で行われ、例えば酢酸、無水酢酸、クロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが用いられる。これらは単一溶媒で用いてもよいし2種以上混合して用いることもできる。溶媒はオレフィン化合物に対して2~100重量倍、好ましくは3~50重量倍使用される。

【0014】反応温度は、特に限定されないが通常-20℃~70℃、好ましくは0℃~50℃程度で実施される。

【0015】上記反応で得られた芳香族アルケン類は、必要に応じ、反応混合物から蒸留、カラムクロマトグラフィー等の通常の方法により単離することができる。

【0016】本発明で得られる芳香族アルケン類の具体的な化合物としては、例えば、(2-フェニルエテニル)カルボン酸、(2-フェニル-1-プロベニル)カルボン酸、(2-フェニル-1-プロベニル)カルボン酸、(2,2-ジフェニルエテニル)カルボン酸、(2-フェニルエテニル)カルボン酸メチル、(2-フェニル-1-プロベニル)カルボン酸メチル、(Z)- (2,2-ジフェニルエテニル)カルボン酸メチル、(2-フェニル-1-メチルエテニル)カルボン酸メチル、(2-フェニルエテニル)カルボン酸エチル、(Z)- (2,2-ジフェニルエテニル)カルボン酸エチル、(Z)- (2,2-ジフェニルエテニル)カルボン酸エチル、(2-フェニル-1-メチルエテニル)カルボン酸エチル、スチルベン、(2-フェニル-1-プロベニル)ベンゼン、1-フェニル-2-プロベニルベンゼン、(2-フェニルエテニル)アルデヒド、(2-フェニル-1-プロベニル)アルデヒド、2,2-ジフェニルエテニル)アルデヒド、2-フェニル-1-シアノエテン、2-フェニル-1-シアノ-1-プロペン、2,2-ジフェニル-1-シアノエテン、(2-フェニルエテニル)メチルケトン、(2,2-ジフェニルエテニル)メチルケトンなどが挙げられる。

(4)

5

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、パラジウム化合物と酸化剤存在下、芳香族化合物とオレフィンを反応させて芳香族アルケン類を製造することができる。

【0018】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【実施例1】乾燥した15mlシュレンク管に(2-フェニルエテニル)カルボン酸エチル3mmol、ベンゼン 15mmol、酢酸パラジウム 0.03mmol、ベンゾキノ 0.30mmol、および無水酢酸 5ml加え、80℃にて5分混合撹拌した。つづいて該反応液にt-ブチルペルオキシド 3.9mmolを加えてさらに80℃にて12時間撹拌した。反応液を室温まで冷却した後、飽和食塩水に注いで反応を停止した。反応液をジエチルエーテルで抽出した後、エーテル層を2N水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。エーテル層を無水硫酸ナトリウムで乾燥、エーテルを留去後、フラッシュカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン：酢酸エチル=10：1)にて精製すると、2,2-ジフェニルエテニルカルボン酸エチルが収率72%((2-フェニルエテニルカルボン酸エチルに基づく)で得られた。

【0019】【実施例2】酸化剤に二酸化マンガン 3.9mmolを用いる以外は、実施例1に準拠して行った。2,2-ジフェニルエテニルカルボン酸エチルが収率46%((2-フェニルエテニルカルボン酸エチルに基づく)で得られた。

【0020】【実施例3】酸化剤に30%過酸化水素水(過酸化水素として3.9mmol)を用いる以外は、実施例1に準拠して行った。2,2-ジフェニルエテニルカルボン酸エチルが収率35%((2-フェニルエテニルカルボン酸エチルに基づく)で得られた。

【0021】【実施例4】芳香族化合物にトルエン 15mmolを、酢酸パラジウム 0.09mmol、ベンゾキノ 0.45mmol、反応溶媒に酢酸 3mlと無水酢酸0.7ml用いた以外は実施例1に準拠して行った。(E)-2-トリル-2-フェニルエテニルカルボン酸エチル(オルト：メタ：パラ=3：1：1)が収率24%((2-フェニルエテニルカルボン酸エチルに基づく)で得られた。

【0022】【実施例5】芳香族化合物にメトキシベンゼン 15mmolを、酢酸パラジウム 0.09mmol、ベンゾキノ

6

0.45mmol、反応溶媒に酢酸 3ml、無水酢酸0.7ml、およびトリフルオロ酢酸 0.2ml用いた以外は実施例1に準拠して行った。(E)-2-アニシル-2-フェニルエテニルカルボン酸エチル(オルト：メタ：パラ=6:3:1)が収率48%((2-フェニルエテニルカルボン酸エチルに基づく)で得られた。

【0023】【実施例6】芳香族化合物にp-ジメトキシベンゼン 15mmolを用いた以外は、実施例5に準拠して行った。(E)-2-(2,5-ジメトキシフェニル)-2-フェニルエテニルカルボン酸エチルが収率36%((2-フェニルエテニルカルボン酸エチルに基づく)で得られた。

【0024】【実施例7】オレフィン化合物に(2-フェニルエテニル)メチルケトン 3mmolを用いた以外は、実施例1に準拠して行った。(2,2-ジフェニルエテニル)メチルケトンが収率74%(2-フェニルエテニル)メチルケトンに基づく)で得られた。

【0025】【実施例8】芳香族化合物に2-メチルフラン 3mmol、酢酸パラジウム 0.015mmol、ベンゾキノ 0.75mmol、反応溶媒に酢酸 3mlを用いた以外は、実施例1に準拠して行った。(E)-2-(2-フリル)エテニルカルボン酸エチルが収率75%((2-フェニルエテニルカルボン酸エチルに基づく)で得られた。

【0026】【実施例9】芳香族化合物にフラン 3mmolを用いた以外は、実施例8に準拠して行った。(E)-2-フリルエテニルカルボン酸エチルが収率56%((2-フェニルエテニルカルボン酸エチルに基づく)で得られた。

【0027】【実施例10】芳香族化合物にベンゾフラン 3mmol、オレフィン化合物に2-フェニルエテニルカルボン酸メチル 3mmolを用いた以外は、実施例8に準拠して行った。(E)-2-(2-ベンゾフリル)エテニルカルボン酸メチルが収率12%((2-フェニルエテニルカルボン酸メチルに基づく)で得られた。

【0028】【実施例11】芳香族化合物にインドール 3mmol、酢酸パラジウム 0.06mmolを用いた以外は、実施例10に準拠して行った。(E)-2-(2-インドリル)エテニルカルボン酸メチルが収率52%((2-フェニルエテニルカルボン酸メチルに基づく)で得られた。

【0029】【実施例12】オレフィン化合物に(2-フェニルエテニル)メチルケトン 3mmolを用いた以外は、実施例10に準拠して行った。(E)-2-(2-ベンゾフリル)エテニルメチルケトンが収率63%(2-フェニルエテニル)メチルケトンに基づく)で得られた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 07 C 57/30

59/13

67/333

識別記号

F I

C 07 C 57/30

59/13

67/333

テ-マ-コ-ド(参考)

(5)

69/618		69/618	
69/734		69/734	B
C 0 7 D 207/323		C 0 7 D 207/323	
209/18		209/18	
307/54		307/54	
307/80		307/80	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

Fターム(参考) 4C037 PA08
4C069 AC07 CC13 CC17 CC18
4C204 AB01 BB04 CB03 DB18 EB02
FB01 GB01
4H006 AA02 AC23 BA25 BA32 BA37
BA45 BE32 BE33 BJ50 BS10
4H039 CA21 CD10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-081057

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

C07C 45/69
 B01J 31/04
 C07C 49/223
 C07C 49/255
 C07C 51/353
 C07C 57/30
 C07C 59/13
 C07C 67/333
 C07C 69/618
 C07C 69/734
 C07D207/323
 C07D209/18
 C07D307/54
 C07D307/80
 // C07B 61/00

(21)Application number : 11-255535

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1999

(72)Inventor : FUJIWARA YUZO
JIA CHENGGOO

(54) PRODUCTION OF AROMATIC ALKENES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently obtain an aromatic alkene useful as an intermediate for a medicine, an agrochemical, a chemical, etc., by reacting a specific aromatic compound with a specified olefin in the presence of an oxidizing agent by using a palladium compound as a catalyst.

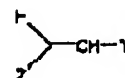
SOLUTION: An aromatic compound of formula I or formula II (R is H, a 1-4C alkyl or a 1-4C alkoxy; n is 1-3; X is O or NH), etc., is reacted with an olefin of formula III [Y is a carboxylic acid, an alkyl ester, an aldehyde or the like; Z is H, an alkyl or a (substituted) phenyl] in the presence of a palladium compound and an oxidizing agent to give an aromatic alkene of formula IV, formula V, etc. The palladium compound is preferably a bifunctional organic acid salt or inorganic acid salt, especially palladium acetate. The amount of the compound formula I or formula II used is preferably about 0.5-20 times the molar amount of the compound of formula III. The amount of the palladium catalyst used is preferably about 0.0001-0.5 the molar amount of the formula III.



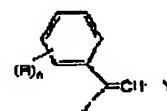
I



II



III



IV



V

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

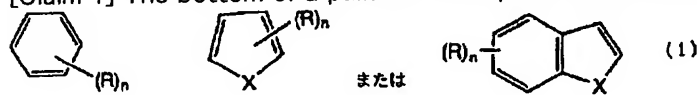
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

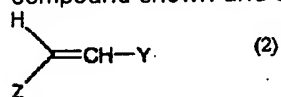
CLAIMS

[Claim(s)]

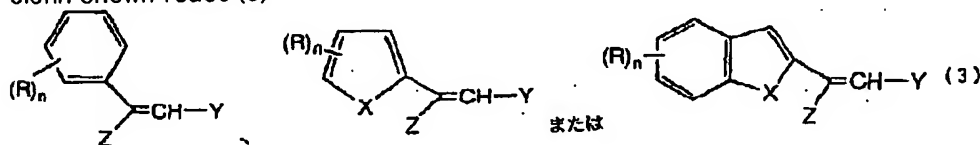
[Claim 1] The bottom of a palladium compound and oxidizer existence, a general formula (1)



(R shows a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, or the alkoxy group of carbon numbers 1-4 among a formula, n shows the integer of 1-3, and X shows O or NH.) The aromatic compound shown and a general formula (2)



(Y shows among a formula a carboxylic acid, alkyl ester, an alkylation carbonyl group, an aldehyde, a cyano group, and the phenyl group that may be permuted, and Z shows a hydrogen atom, an alkyl group, and the phenyl group that may be permuted.) The general formula characterized by making the olefin shown react (3)



(-- R, n, X, Y, and Z express the same semantics as the above among a formula.) -- the manufacture approach of aromatic series alkenes shown.

[Claim 2] The manufacture approach according to claim 1 that a palladium compound is a divalent organic-acid salt or a divalent inorganic-acid salt.

[Claim 3] The manufacture approach according to claim 1 that a palladium compound is acetic-acid palladium.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention makes an aromatic compound and an olefin compound react under oxidizing agent existence, using a palladium compound as a catalyst, and relates to the manufacture approach of obtaining aromatic series alkenes.

[0002]

[Description of the Prior Art] Aromatic series alkenes are compounds important as intermediate fields, such as physic, agricultural chemicals, and a coal chemical product, and raw materials, such as a polymer. As an approach of manufacturing aromatic series alkenes, the method of, for example making an aromatic series halogenide react to the bottom of styrene, an acrylic acid, and Pd(PPh)₄ existence is learned (Pure Appl.Chem., 50,691 (1978)).

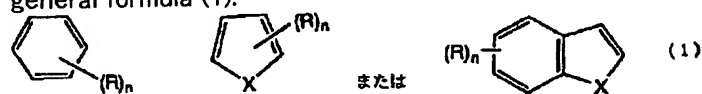
[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, it is necessary to change an aromatic compound into a halogenide first, and the approach to which a direct aromatic compound and an olefin are made to react is not learned for the above-mentioned reference written technique.

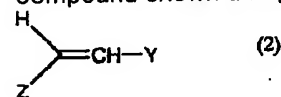
[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to find out the approach of making an aromatic compound and an olefin compound reacting and manufacturing aromatic series alkenes efficiently, under oxidizing agent existence, using a palladium compound as a catalyst, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved.

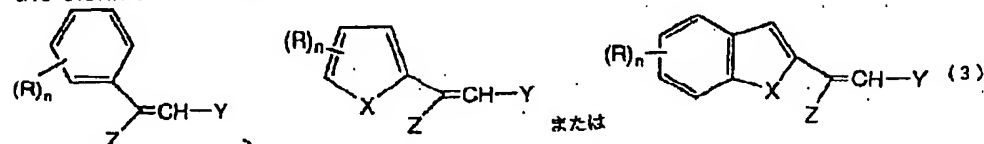
[0005] That is, this invention is the bottom of a palladium compound and oxidizer existence, and a general formula (1).



(-- R shows a hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-4, or the alkoxy group of carbon numbers 1-4 among a formula, n shows the integer of 1-3, and X shows O or NH.) -- the aromatic compound shown and general formula (2)



(-- Y shows among a formula a carboxylic acid, alkyl ester, an alkylation carbonyl group, an aldehyde, a cyano group, and the phenyl group that may be permuted, and Z shows a hydrogen atom, an alkyl group, and the phenyl group that may be permuted.) -- general formula (3) characterized by making the olefin shown react



(-- R, n, X, Y, and Z express the same semantics as the above among a formula.) -- the manufacture

approach of aromatic series alkenes shown is offered.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. As an aromatic compound shown by the general formula (1) used for this invention, benzene, toluene, ethylbenzene, n-propyl benzene, isopropylbenzene, n-butylbenzene, isobutyl benzene, t-butylbenzene, O-xylene, meta xylene, para xylene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1, 2, 3 and 4, 5-pentamethyl benzene, an anisole, o-dimethoxybenzene, m-dimethoxybenzene, p-dimethoxybenzene, etc. are mentioned, for example.

[0007] Moreover, furan, 2-methyl furan, 3-methyl furan, 3, 4-dimethylfuran, 2-methoxy furan, 3-methoxy furan, 3, 4-dimethoxy furan, pyrrole, 2-methyl pyrrole, 3-methyl pyrrole, 3, and 4-dimethyl pyrrole etc. is mentioned, for example.

[0008] Moreover, benzofuran, 4-methyl benzofuran, 5-methyl benzofuran, 6-methyl benzofuran, 7-methyl benzofuran, 4-methoxy benzofuran, 5-methoxy benzofuran, 6-methoxy benzofuran, 7-methoxy benzofuran, Indore, 4-methylindole, 5-methylindole, 6-methylindole, 7-methylindole, 4-Indore, 5-methoxy Indore, 6-methoxy Indore, 7-methoxy Indore, etc. are mentioned, for example.

[0009] As a concrete compound of the olefin shown by the general formula (2) An ethenyl carboxylic acid, (Z)-(1-propenyl) carboxylic acid, (E)-(1-propenyl) carboxylic acid, (Z) - (2-phenyl ethenyl) carboxylic acid, (E)-(2-phenyl ethenyl) carboxylic acid, Ethenyl carboxylic-acid methyl, (Z)-(1-propenyl) carboxylic-acid methyl, (E) - (1-propenyl) carboxylic-acid methyl, (Z)-(2-phenyl ethenyl) carboxylic-acid methyl, (E) - (2-phenyl ethenyl) carboxylic-acid methyl, carboxylic-acid (1-methylethenyl) methyl, Ethenyl carboxylic-acid ethyl, (Z)-(1-propenyl) carboxylic-acid ethyl, (E) - (1-propenyl) carboxylic-acid ethyl, (Z)-(2-phenyl ethenyl) carboxylic-acid ethyl, (E) - (2-phenyl ethenyl) carboxylic-acid ethyl, carboxylic-acid (1-methylethenyl) ethyl, Styrene, 1-propenyl benzene, 2-propenyl benzene, an ethenyl aldehyde, (Z) - (1-propenyl) aldehyde, (E)-(1-propenyl) aldehyde, (Z) - (2-phenyl ethenyl) aldehyde, (E)-(2-phenyl ethenyl) aldehyde, Cyano ethene, a (Z)-1-cyano-1-propene, a (E)-1-cyano-1-propene, (Z)-1-cyano-2-phenyl ethene, (E)-1-cyano-2-phenyl ethene, an ethenyl methyl ketone, a methyl (2-phenyl ethenyl) ketone, etc. are mentioned.

[0010] the olefin the aromatic compound (3) shown by the general formula (1) is indicated to be by the general formula (2) -- receiving -- usually -- 0.5 - 20-mol twice -- desirable -- about a 1-10 mol time -- it is used.

[0011] as a palladium compound, acetic-acid palladium, a palladium chloride, acetylacetonate palladium, etc. mention, for example -- having -- these catalysts -- one sort -- or two or more sorts may use it, mixing, a palladium catalyst -- an olefin (2) -- receiving -- usually -- 0.0001 - 0.5-mol twice -- desirable -- about a 0.001-0.1 mol time -- it is used.

[0012] As an oxidizing agent, hydrogen peroxide solution, tert butylhydroperoxide, cumene hydroperoxide, a benzoquinone, a manganese dioxide, potassium permanganate, silver acetate (I), benzoic-acid silver (I), copper acetate (II), etc. are mentioned, for example. They are used for one sort or two sorts or more by these compounds, mixing, this oxidizer -- an olefin (2) -- receiving -- usually -- 0.001 to 30-mol twice -- desirable -- about a 0.01-10 mol time -- it is used.

[0013] A reaction is usually performed in a polar solvent, for example, an acetic acid, an acetic anhydride, a chloroacetic acid, trifluoroacetic acid, etc. are used. These may be used with a single solvent, and two or more sorts can be mixed and they can also be used. a solvent -- an olefin compound -- receiving -- 2 - 100 weight twice -- desirable -- 3 - 50 weight twice -- it is used.

[0014] Although especially reaction temperature is not limited, it is usually preferably carried out at 0 degree C - about 50 degrees C - 20 degrees C - 70 degrees C.

[0015] The aromatic series alkenes obtained at the above-mentioned reaction can be isolated from a reaction mixture by the usual approaches, such as distillation and a column chromatography, if needed.

[0016] As a concrete compound of the aromatic series alkenes obtained by this invention For example, a carboxylic acid (2-phenyl ethenyl), a carboxylic acid (2-phenyl-1-propenyl), A carboxylic acid, a carboxylic acid (2 and 2-diphenyl ethenyl), (2-phenyl-1-propenyl) Carboxylic-acid methyl, carboxylic-acid (2-phenyl-1-propenyl) methyl, (2-phenyl ethenyl) (Z) - (2 and 2-diphenyl ethenyl) carboxylic-acid methyl, carboxylic-acid (2-phenyl-1-methylethenyl) methyl, Carboxylic-acid ethyl, carboxylic-acid (2-phenyl-1-propenyl) ethyl, (2-phenyl ethenyl) (Z) - (2 and 2-diphenyl ethenyl) carboxylic-acid ethyl, carboxylic-acid (2-phenyl-1-methylethenyl) ethyl, A stilbene, benzene (2-phenyl-1-propenyl), 1-phenyl-2-propenyl benzene, An aldehyde, an aldehyde (2-phenyl-1-propenyl),

(2-phenyl ethenyl) 2 and 2-diphenyl ethenyl aldehyde, 2-phenyl-1-cyano ethene, A 2-phenyl-1-cyano-1-propene, 2 and 2, - diphenyl-1-cyano ethene, a methyl (2-phenyl ethenyl) ketone, a methyl (2 and 2-diphenyl ethenyl) ketone, etc. are mentioned.

[0017]

[Effect of the Invention] According to this invention, a palladium compound, the bottom of oxidizer existence and an aromatic compound, and an olefin can be made to be able to react, and aromatic series alkenes can be manufactured.

[0018]

[Example] Although an example is given and this invention is explained concretely hereafter, this invention is not limited to these examples.

They are carboxylic-acid (2-phenyl ethenyl) ethyl 3 mmol and benzene to 15ml SHURENKU tubing which carried out [example 1] desiccation. 15mmol, acetic-acid palladium 0.03mmol, benzoquinone 0.30mmol and acetic anhydride In addition, 5ml carried out mixed stirring at 80 degrees C for 5 minutes. It is t-butyl peroxide to this reaction mixture continuously. 3.9mmol was added and it stirred at 80 more degrees C for 12 hours. After cooling reaction mixture to a room temperature, it flowed into saturation brine and the reaction was suspended. After extracting reaction mixture by diethylether, 2-N sodium-hydroxide water solution washed the ether layer. When anhydrous sodium sulfate refines an ether layer after distilling off desiccation and the ether with a flash plate column chromatography (silica gel, hexane:ethyl acetate = 10:1), 2 and 2-diphenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl is 72% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl) (obtained.) of yield.

[0019] It is a manganese dioxide to a [example 2] oxidizer. Except using 3.9mmol, it carried out based on the example 1. 2 and 2-diphenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl is 46% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl) (obtained.) of yield.

[0020] It is 30% hydrogen peroxide solution to a [example 3] oxidizer. (3.9mmol(s) as a hydrogen peroxide) Except using, it carried out based on the example 1. 2 and 2-diphenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl is 35% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl) (obtained.) of yield.

[0021] It is toluene to a [example 4] aromatic compound. About 15mmol, it is acetic-acid palladium. 0.09mmol, benzoquinone It is an acetic acid to 0.45mmol and a reaction solvent. Based on the example 1, it carried out except having used 3ml and 0.7ml of acetic anhydrides. (E) -2-tolyl-2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl (meta: alt.: Para = 3:1:1) is 24% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl) (obtained.) of yield.

[0022] It is methoxybenzene to a [example 5] aromatic compound. About 15mmol, it is acetic-acid palladium. 0.09mmol, benzoquinone It is an acetic acid to 0.45mmol and a reaction solvent. 3ml, 0.7ml of acetic anhydrides, trifluoroacetic acid Based on the example 1, it carried out except having used 0.2ml. (E) -2-anisyl-2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl (meta: alt.: Para = 6:3:1) is 48% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl) (obtained.) of yield.

[0023] It is p-dimethoxybenzene to a [example 6] aromatic compound. Except having used 15mmol, it carried out based on the example 5. (E) -2-(2, 5-dimethoxy phenyl)-2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl is 36% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl) (obtained.) of yield.

[0024] It is a methyl (2-phenyl ethenyl) ketone to a [example 7] olefin compound. Except having used 3mmol, it carried out based on the example 1. (2 and 2-diphenyl ethenyl) a methyl ketone -- 74% (2-phenyl ethenyl) methyl ketone of yield -- being based -- it was obtained.

[0025] It is 2-methyl furan to a [example 8] aromatic compound. 3mmol, acetic-acid palladium 0.015mmol, benzoquinone It is an acetic acid to 0.075mmol and a reaction solvent. Except having used 3ml, it carried out based on the example 1. (E) -2-(2-furil) ethenyl carboxylic-acid ethyl is 75% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl) (obtained.) of yield.

[0026] It is a furan to a [example 9] aromatic compound. Except having used 3mmol, it carried out based on the example 8. (E) -2-furil ethenyl carboxylic-acid ethyl is 56% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid ethyl) (obtained.) of yield.

[0027] It is benzofuran to a [example 10] aromatic compound. It is 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid methyl to 3mmol and an olefin compound. Except having used 3mmol, it carried out based on the example 8. (E) -2-(2-benzofuril) ethenyl carboxylic-acid methyl is 12% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid methyl) (obtained.) of yield.

[0028] It is Indore to a [example 11] aromatic compound. 3mmol, acetic-acid palladium Except having used 0.06mmol, it carried out based on the example 10. (E) -2-(2-indolyl) ethenyl carboxylic-acid

methyl is 52% (based on 2-phenyl ethenyl carboxylic-acid methyl) (obtained.) of yield.

[0029] It is a methyl (2-phenyl ethenyl) ketone to a [example 12] olefin compound. Except having used 3mmol, it carried out based on the example 10. a ((E)-2-(2-benzofuril) ethenyl) methyl ketone -- 63% (2-phenyl ethenyl) methyl ketone of yield -- being based -- it was obtained.

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY/SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.